

SHAPE MEMORY RESIN COMPOSITION

Patent number: JP63179956
Publication date: 1988-07-23
Inventor: IKEMATSU TAKESHI; MORITA HIDEO; HIRATA AKIRA
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- **International:** B29C45/00; B29C47/00; C08L25/04; C08L25/16;
C08L53/02; C08L71/04
- **european:** B29C47/00B
Application number: JP19870011292 19870122
Priority number(s): JP19870011292 19870122

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63179956

PURPOSE: To obtain the titled composition having excellent physical properties and moldability and high shape-restoration characteristics by heat treatment, by compounding a crystalline block copolymer containing a specific triblock chain or star-structure in a polymer chain with a specific aromatic polymer. **CONSTITUTION:** The objective composition can be produced by compounding (I) 97-30wt.% crystalline block copolymer containing a triblock chain or star- structure expressed by formula A-B-C in the polymer chain (A and C are blocks consisting of homopolymer or copolymer of a vinyl aromatic compound and having a glass transition temperature of ≥ 50 deg.C and a weight-average molecular weight of 2,000-100,000; B is a block consisting of homopolymer or copolymer of a conjugated diene compound and having a glass transition temperature of ≤ 10 deg.C, a weight-average molecular weight of 25,000-1,000,000 and a 1,4-trans- bond content of $\geq 80\%$ in the conjugated diene part) and (II) 3-70% aromatic polymer having a molecular weight of 500-500,000 and a glass transition temperature of 25-250 deg.C and containing $\geq 10\%$ monomer having aromatic group nucleus in the polymer chain.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-179956

⑥Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	④公開 昭和63年(1988)7月23日
C 08 L 53/02	L LY	A-6681-4J	
B 29 C 45/00		7258-4F	
47/00		6660-4F	
C 08 L 25/04	LDX	7445-4J	
25/16			
53/02	LLZ	B-6681-4J	
71/04	LQP	8016-4J	審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑤発明の名称 形状記憶性樹脂組成物

②特願 昭62-11292

②出願 昭62(1987)1月22日

⑦発明者 池松 武司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑦発明者 森田 英夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑦発明者 平田 明良 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑦出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑦代理人 弁理士 野崎 鎌也

明細書

1. 発明の名称

形状記憶性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 結晶性プロック共重合体97~30重量%と、

(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%

を含む形状記憶性樹脂組成物。

2. (A) 成分の結晶性プロック共重合体が重合体連鎖中に少なくともA-B-Cの一般式で示されるトリプロック連鎖を含む結晶性プロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂組成物。

(式中、AおよびCは硝子転位温度50°C以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物、もしくは共役ジエン化合物との共重合

体から成るプロックであり、AとCは同一構造でも異なった構造であってもかまわない。Bは硝子転位温度10°C以下、25°Cにおいて結晶性を有し、重量平均分子量が25,000~1,000,000の範囲、共役ジエン部の1・4トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るプロックである。)

3. (A) 成分の結晶性プロック共重合体が重合体連鎖中に少なくとも(D-E)_n-Xの一般式で示される星形構造を含む結晶性プロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂組成物。

(式中、Dは硝子転位温度50°C以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物もし

くは共役ジエン化合物との共重合体から成るブロックである。Eは硝子転位温度10℃以下、25℃において結晶性を有し、重疊平均分子量10,000～500,000の範囲、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るブロックである。Xは末端カップリング剤であり、nは2以上、10以下の整数である。)

4. (B) 成分の芳香族系重合体の分子量が500～500,000、硝子転位温度が25℃～250℃の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
5. (A) 成分を構成するビニル芳香族单量体がスチレンであり、共役ジエン单量体が1・3-ブタジエンであることを特徴とする特許請

- 3 -

に記載の形状記憶性樹脂組成物。

11. (A) 結晶性ブロック共重合体97～30重量%と、
(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する单量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3～70重量%
を含む形状記憶性樹脂組成物を射出成型、押出成型、又はコンプレッション成型して得た成型物を延伸又は拡張処理して得た熱収縮性を有する成型物。
12. 形状記憶性樹脂組成物が特許請求の範囲第2項から第10項のいずれかに記載の組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の成型物。
13. 成型物が医療用患部固定材、スポーツ用プロテクター材、玩具、人形、造花及び型取り材、かつら用頭部型取り剤から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第11項又は第12項記載の成型物。
14. (A) 結晶性ブロック共重合体97～30重量%と、

求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。

6. (B) 成分がポリスチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
7. (B) 成分がポリフェニレンエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
8. (B) 成分がスチレン-1-ブタジエン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
9. (B) 成分がポリ-α-メチルスチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
10. 無機充填剤を重合体成分100重量部に対して5～100重量部添加したことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第9項のいずれか

- 4 -

(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する单量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3～70重量%

を含む形状記憶性樹脂組成物を射出成型、押出成型、又はコンプレッション成型して得た成型物を延伸又は拡張処理して得た熱収縮性を有する成型物。

15. 热収縮性を有する成型物が熱収縮性のカップリングデバイス、スリーブ、電線被覆、結束チューブ、フィルム、及び積層体から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の熱収縮性を有する成型物。

16. (A) 結晶性ブロック共重合体97～30重量%と、
(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する单量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3～70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物を用いた感熱センサー。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

- 5 -

- 6 -

本発明は、強度特性、耐衝撃性等の物理的特性に優れ、加温処理により高い形状回復特性を示し、かつ射出成形等の加工性に優れる樹脂組成物を提供するものである。詳しくは、重合体成分として(A)硝子転位温度が50°C以上である2つ以上のビニル芳香族炭化水素重合体類プロックに挟まれた、25°Cにおいて結晶性を有す1・4-トランス共役ジエン重合体類プロックを重合体連鎖中に少なくとも一組合構造のプロック共重合体および芳香族系重合体を含む形状記憶性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

有機リチウム等のIA金属化合物を用いた重合触媒のリビング重合特性を利用することによりビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体を順次重合するか、或いは必要により末端カップリング反応を行って、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体とのプロック共重合体を得ることは既によく知られている。これらのプロック共重合体は比較的ビニル芳香族化合物の含有量が少ない場合熱

可塑性エラストマーと呼ばれゴム材料、プラスチック改質剤、粘着剤等の分野で広く用いられている。また比較的ビニル芳香族化合物の含有量が多い場合は透明性と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られ、食品包装容器分野を中心に広く用いられている。しかし、このような製造方法によって得られる共重合体の共役ジエン部のトランス結合率は通常60%を越えることはなく、結晶性のトランス共役ジエン重合プロックを有するプロック共重合体は得られなかった。

一方トランス-1・4-結合率の高い共役ジエン重合体は従来次の3種の技術によって製造出来ることが知られている。

- (1) 遷移金属化合物を主成分とするいわゆるチーグラー触媒を用いる製造技術。
- (2) アルカリ土類金属化合物を主成分とするアノン重合触媒系を用いる製造技術。
- (3) 希土類金属化合物を主成分とする触媒系を用いる製造技術。

しかしこれらの技術によって共役ジエン部のト

- 7 -

ラヌス結合率が80%を越える立体規則性の高い、結晶性の重合体を得ようとする場合、一般に重合温度を低くする必要があり、重合活性は低いものとなってしまう。特に共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とをプロック共重合しようとする場合、重合反応の各プロックで反応を完結させる必要があり、高い重合活性と重合活性末端に高いリビング性が要求される。そのため本発明で用いられる如き構造を有する結晶性プロック共重合体を得るには到っていなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

以上のように従来の重合触媒を用いる技術においてはその触媒特性に問題があるため、本発明の目的とする2つ以上のビニル芳香族化合物の重合プロックに挟まれた、共役ジエン部の1・4-トランス結合率が80%以上の結晶性の共役ジエン重合プロックを重合体連鎖中に含むプロック共重合体は得られるには到っておらず、現在に至るまでこの種の重合体及びその性質についてはまったく知られていない。

(問題点を解決するための手段および作用)

このような状況下、本発明者は結晶性トランス共役ジエン重合体プロックとビニル芳香族化合物重合体プロックを含む共重合体の製造法を開発し、結晶性プロック共重合体を得た。そしてさらにこの結晶性プロック共重合体を含む組成物について鋭意検討した結果、重合体成分としてこの結晶性プロック共重合体と同プロック共重合体のビニル芳香族化合物類重合プロックとの混和性に優れる芳香族系重合体とから成る組成物が、結晶性プロック共重合体本来の強度、耐衝撃性及び形状記憶性等に優れるという特性を保持し、かつその流动性が改良され成型、加工性、特に射出成形性に優れることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は(A)結晶性プロック共重合体97~30重量%と(B)重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の形状記憶性樹脂組成物の重合体成分中

- 10 -

の(A)成分である結晶性ブロック共重合体は重合体連鎖中に少なくともA-B-Cの一般式で示されるトリブロック連鎖又は(D-E)_nXの一般式で示される星形構造を含むものが好ましい。ここで、一般式中のA, CおよびDは硝子転位温度50℃以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物もしくは共役ジエン化合物との共重合体から成るブロックである。

A, CおよびDブロックの硝子転位温度が50℃未満では得られる組成物の強度および伸び等の物性が著しく低下して好ましくない。重量平均分子量が2,000未満でもやはり組成物の強度および伸び等の物性が低下して好ましくないし、100,000を越えると組成物の加工性が著しく低下して好ましくない。

A, CおよびDのブロックはビニル芳香族化合物の単独重合体もしくはビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物との共重合体であることが

好ましいが、ビニル芳香族化合物と共にジエン化合物とのランダムもしくはテーパー共重合体であっても構わない。

BおよびEのブロックは、それぞれの重量平均分子量が25,000~1,000,000の範囲もしくは10,000~500,000の範囲であり、硝子転位温度が10℃以下、25℃において結晶性を有し、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るブロックである。

Bのブロックの重量平均分子量が25,000未満もしくはEブロックの重量平均分子量が10,000未満では、得られる組成物の伸びおよび反発弹性等の物性が低下して好ましくない。B, Eそれぞれのブロックの重量平均分子量が1,000,000もしくは、500,000を越えると得られる組成物の加工性が著しく低下して好ましくない。

またBおよびEのブロックの硝子転位温度が10

- 11 -

℃を越えると、得られる組成物の反発弹性や形状記憶特性が低下して好ましくない。

BおよびEのブロックは25℃において結晶性を有していないなければならない。すなわち、その融点は25℃以上でなければならない。好ましいBおよびEのブロックの融点は25℃以上で、かつ対応する重合体のAおよびCのブロックもしくはDのブロックの硝子転位以下であり、特に好ましくはその硝子転位温度の10℃以下である。

BおよびEのブロックが25℃で結晶性を持たない場合、得られる組成物は硬度および強度が低下し、かつ形状記憶特性が著しく低下し好ましくない。

またBおよびEのブロックにおける共役ジエン部の1・4-トランス結合含率が80%未満でも、得られる組成物の強度および伸びが低下し、形状記憶特性が著しく低下して好ましくない。

さらにBおよびEのブロックは共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合

- 12 -

物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体であり、ブロック中のビニル芳香族化合物の含率が20重量%を越えると、得られる組成物の反発弹性や形状記憶特性が低下して好ましくない。またその共重合の態様はランダム共重合でも、テーパー共重合であっても構わない。

本発明の結晶性ブロック共重合体においては、重合体連鎖中に、上記A, B, CのブロックもしくはD, Eのブロックの他に、各ブロックの間もしくは外に本発明で規定しない構造のブロック、例えば1・4-トランス結合含率が80%未満の共役ジエン重合体ブロック等を本発明の重合体の基本的特性を失わない程度で含んでいても構わない。

本発明の結晶性ブロック共重合体の構造を示す一般式におけるnは2以上、10以下の整数である。nが1では得られる組成物の強度、伸び等の物性が著しく低下し、形状記憶特性が低下して好ましくなく、nが11以上では加工性が著しく低下して好ましくない。Xは末端カッピング剤であり、一般に共役ジエン類のアニオン重合での末端カッ

- 13 -

-420-

- 14 -

アーリング反応に用いられるカップリング剤から選ばれる。

本発明の結晶性プロック共重合体を構成する単量体の例は、ビニル芳香族化合物としてスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスレチン、 m -メチルスレチン、 o -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、共役ジエン化合物としてブタジエン、イソブレン、ビペリレン等が挙げられる。特に好ましい単量体はスチレンおよびブタジエンである。

結晶性プロック共重合体は、前記の一般式 A-B-C のトリプロック共重合体もしくは一般式 $(D-E)_nX$ の星形プロック共重合体の他に、当然重合中に生成する不純物、例えば 1・4-トランス共役ジエン重合、ビニル芳香族化合物重合体、1・4-トランス共役ジエン重合プロックとビニル芳香族化合物プロックとから成るジプロック共重合体を含むものであっても構わない。しかしこの場合でも A-B-C トリプロック共重合体もし

くは $(D-E)_nX$ の星形プロック共重合体が 30 重量%以上含まれていなければ、本発明の効果を十分には発現できない。

本発明の形状記憶性樹脂組成物の(B) 成分である芳香族系重合体は、重合体連鎖中に少なくとも芳香族核を有する単量体を 10 重量%共重合して含んでいかなければならない。芳香族核を有する単量体の含有率が 10 重量%未満では本発明の組成物の(A) 成分である結晶性プロック共重合体との混和性が貧しくなり強度や形状記憶性等の各種物性が低下して好ましくない。

さらに芳香族系重合体の分子量は特に限定しないが、一般には、組成物の構成や用途にもよるが、500~500,000 の範囲であることが好ましい。特に好ましくは 1,000~100,000 の範囲である。分子量 500 未満では組成物の剛性や強度がやや低下し、分子量が 500,000 を越えると加工性が低下する場合がある。

またさらに芳香族系重合体の硝子転位温度につ

- 15 -

いても特に限定しないが、一般には 25°C ~ 250°C の範囲であることが好ましい。条件にもよるが硝子転位温度が 25°C 未満では剛性や形状記憶性が低下し、250°C 以上では加工性が低下し好ましくない場合がある。

芳香族系重合体の好ましい例としては、スチレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン重合体、 p -メチルスチレン重合体、 o -メチルスチレン重合体、 p -tert-ブチルスチレン重合体、ポリフェニレンエーテル、クマロン-1-インデン樹脂等が挙げられる。

本発明の形状記憶性樹脂組成物において、重合体成分としての(A) 成分である結晶性プロック共重合体の含有率は 97~30 重量% の範囲である。(A) 成分の含有率が 30 重量% 未満では本発明の特徴の一つである優れた形状記憶特性を十分発揮できないし、97% を越えるとその単味の場合に比較して流動性にもとづく成型、加工性および剛性の改良効果が十分でない。

本発明の形状記憶性重合体成分においては、ま

- 16 -

たさらに、上記重合体成分の他に硬度や可塑性等を調整するために必要により無機充填剤や可塑剤を配合することができる。また、重合体樹脂材料に添加する一般的な添加剤である安定剤や顔料等は、本発明の場合でも従来樹脂材料と同様に適宜添加することができる。

使用される無機充填剤の量は、重合体成分 100 重量部当たり 5~100 重量部である。無機充填剤の例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレーラー、タルク、マイカ、ベントナイト、シリカ、カーボン等が挙げられる。100 重量部を越える無機充填剤の使用は、得られる重合体樹脂材料の衝撃強度を低下させて好ましくない。

使用される可塑剤の量は、通常重合体成分 100 重量部あたり 1~20 重量部の範囲である。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジー(2-エチルヘキシル)フタレート、ジー(2-エチルヘキシル)アジベート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ブチルステアレート、ブチルエポキシステアレート、トリマー(2-エチルヘキシル)

- 17 -

- 18 -

ボスフェート、各種石油オイル等が挙げられる。

本発明の結晶性ブロック共重合体は押出機、二
ーダー、ロール等によって容易に混合するこ
とができる。これらの装置の設定温度は60~200℃の
範囲で自由に選択できるが、好ましくは80~180
℃に設定するのが良い。また適当な溶剤に溶解し
溶液中で混合することもできる。

このようにして得られる形状記憶性樹脂組成物
はその特長、すなわち形状記憶特性、剛性、強度、
耐衝撃性等の物性、および射出成型性、低温加工
性、リワーク性等の加工性における特長を生かし
て種々の樹脂材料としての用途に利用出来る。

例えば、(1) 主に剛性と耐衝撃性に優れるとい
う特長、および比較的低温すなわち人膚に触れて
または手作業で加工もしくは部分修正が容易であ
るという特長を生かして副木、ギアス等の医療用
看部固定材料および各種スポーツ用プロテクター
材料、(2) シート状等に押出成型した後の冷延伸
もしくは加熱延伸、好ましくは結晶性ブロック共
重合体の対応するA、CもしくはDブロックの硝

子転位温度以下でかつ常用の温度以上の範囲で延
伸処理した感熱収縮フィルムもしくは積層体(ラ
ミネートフィルム)、(3) 射出成型もしくは押出
成型等によって円筒状もしくはその他の各種形状
に成型した後、同様の条件で延伸拡張処理した熱
収縮性スリーブ、カップリングデバイスもしくは
熱収縮性の電線の集束、絶縁チューブ、(4) 低温
で一時変形された形状から、一定の温度に達すると
射出成型もしくはコンプレッション成型された
原形に形状を回復するという形状記憶特性を生かし
た玩具、人形、造花もしくはそれを利用した感
熱センサー、(5) 成型加工により予め大まかな形
状を記憶させた後、熱収縮もしくは形状回復によ
る型表面へのフィットと人膚に触れての細部の加
温加工もしくは修正が容易であるという特長を生
かした各種型取り材およびかつら用頭部型取り材
等に利用出来る。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明は樹脂として有用
な各種の優れた特性、例えば剛性、強度、耐衝撃

- 19 -

性を有するとともに、優れた形状記憶特性を具備
し、かつ成型、加工が容易、特に射出成型性およ
び低温加工性に優れるという特長を有する樹脂組
成物を提供するものである。

(実施例)

以下に実施例を示し本発明を具体的に説明する
が、本発明の範囲はこれらに限定されるものでは
ない。

実施例1~11

出願番号昭和61-33945号に開示される製造方法
によって $(D-E)_nX$ の一般式で示される結晶性
ブロック共重合体を得た。本実施例において、式
中のDはポリスチレンブロックであり、Eはトラ
ンスアクリレートブロックであり、Xは炭酸ジフェ
ニルであり、nは3である。

分析の結果D部は示差熱分析計による硝子転位
温度93℃、ゲルバーミエーションクロマトグラフ
による重量平均分子量9,200であり、E部は示差
熱分析計による融点68℃、硝子転位温度-90℃、
赤外分光光度計を用いハンプトン法により計算さ

- 20 -

れる1・4-トランス結合率87%、ゲルバーミ
エーションクロマトグラフによる重量平均分子量
21,000であった。全体としては重量平均分子量
89,000、スチレン含率30重量%の結晶性ブロック
共重合体であり、7%のポリスチレン、トランス
ポリアクリレートおよびスチレン・ブタジエンジブ
ロックポリマーを不純物として含んでいた。

この結晶性ブロック共重合体を表-1に示す組
成で低融点の結晶性重合体、無機充填もしくは可
塑剤と150℃に設定したラボプラストミル*(1)に
て、スクリュー回転数50 rpmで5分間混練しその
組成物の物性を評価した。得られた結果を表-1
に示す。

*(1) 東洋精機製作所株式会社製

(以下余白)

- 21 -

-422-

- 22 -

表 - 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	比 較 値
結晶性アロック共重合体 (部)	70	50	30	70	70	70	70	70	70	70	70	100	20
ポリスチレン (1)	30	50	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
ポリフェニレンエーテル (2)	0	0	30	0	0	30	30	30	30	30	30	0	0
スチレン-ブタジエン (3) 共重合体 (部)	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリ-α-メチルスチレン (4)	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0
酸化チタン (5)	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	50	10	10
タルク (6)	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
シリカ (7)	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
シアツルステアレート (部)	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
ブチルステアレート (部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
硬さ (JIS-A) (8)	94	95	97	94	90	94	93	95	91	90	96	92	96
引張強度 (kg/cm ²) (9)	320	260	140	340	190	330	350	360	290	280	170	210	160
破断伸び (%) (10)	650	570	410	630	640	650	640	600	640	660	670	680	200
結晶残留伸び (%) (11)	510	520	380	500	520	500	510	480	490	510	560	560	110
マルトイソンデックス (g/10分) (9)	2.4	4.9	11.2	3.2	1.8	4.1	3.4	3.0	4.5	4.7	2.2	0.6	18.4
形状回復温度 (℃) (10)	60	64	72	65	60	65	67	60	58	70	60	形状図	
形状回復率 (%) (10)	90	85	65	90	90	90	90	90	90	90	85	90	定せず

- (1) 重量平均分子量 8.5万、硝子転位温度98℃のポリスチレン
- (2) 重量平均分子量 1.2万、硝子転位温度 210℃のポリフェニレンエーテル
- (3) タフテン4003(旭化成工業製のスチレン-1-ブタジエン共重合ゴム)、スチレンプロック部の硝子転位温度89℃
- (4) 重量平均分子量 1.7万、硝子転位温度 113℃ボリ-α-メチルスチレン
- (5) チタンホワイトA-100(石原産業製)
- (6) 微粉タルク
- (7) Nipsil VN3(日本シリカ工業製)
- (8) JIS K-6301によって測定した
- (9) 試験温度 190℃、試験荷重 2.16 kg
- (10) 幅5mm、厚さ2mm、長さ10cmの試験片を80℃の温度で角度で180°折返し、そのまま20℃に急冷することによって形状を固定する。次いで試験片の温度を徐々に上げ、角度が90°になる温度を形状回復温度とする。さらに80℃まで温度を上げてその折返し角

表 - 2

ポリマー種	h	重量平均分子量	重量平均分子量 9,800 α-メチルスチレン合率12重量%の スチレン-α-メチルスチレン ランダム共重合体のプロック	重量平均分子量 13,400 スチレン合率33重量%の スチレン-α-メチレン テバーブロック
Aプロック		重量平均分子量 10,900 のポリスチレンプロック	重量平均分子量 74,300 1・4-トランスク結合率99% 1・4-トランスク結合率5%、融点90℃ イソブチレン-α-ブタジエンブロック	重量平均分子量 34,800 1・4-トランスク結合率88% 融点71℃のポリブタジエンブロック
Bプロック		重量平均分子量 50,000 1・4-トランスク結合率95% 融点69℃のポリブタジエンブロック	重量平均分子量 9,900 α-メチルスチレン合率12重量%の スチレン-α-メチルスチレン ランダム共重合体のプロック	重量平均分子量 12,800 のポリスチレンブロック
Cプロック		重量平均分子量 10,400 のポリスチレンプロック	重量平均分子量 94,000 ビニル化合物合率21重量% スチレン系ブロック部の 硝子転位温度 107℃	重量平均分子量 61,000 スチレン合率33重量% スチレン系ブロック部の 硝子転位温度91℃

の回復度を回復率で現した。

実施例12~14

出願番号昭和61-57096号に開示される製造方法によってA-B-Cの一般式で示される結晶性ブロック共重合体を得た。得た結晶性ブロック共重合体の構造を表-2に示す。

これらの結晶性ブロック共重合体を表-3に示す組成で芳香族系重合体と150℃に設定したラボプラストミルにて実施例1と同様の条件で混練しその物性を評価した。物性評価条件は表-1の条件と同じ。得られた結果を表-3に示す。

(以下余白)

表 - 3

結晶性	ポリマー種	実施例			比較例		
		12	13	14	3	4	5
ブロック共重合体	配合量(部)	70	70	70	100	100	100
ポリフェニレンエーテル (1)	(部)	30	30	30	0	0	0
剛さ(JIS-A)		93	89	95	92	87	94
引張強度(kg/cm)		290	250	300	220	170	260
破断伸び(%)		650	680	450	670	720	490
破断残留伸び(%)		520	540	370	540	550	400
メントインデックス(g/10分)		2.4	3.5	1.8	1.1	1.4	0.4
形状回復温度(℃)		60	65	60	58	60	58
形状回復率(%)		90	90	80	90	90	85

(1) 重量平均分子量 1.2万、硝子転位温度 210℃のポリフェニレンエーテル

実施例15

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体80部とポリスチレン（重量平均分子量 6.9万、硝子転位温度 97°C）20部およびタルク10部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を用い、150°Cに設定された射出成型機により背丈22cmの直立した形状の人形を得た。この人形は60°Cの温水中で加温しながら変形し、冷却固定することで種々の姿勢に自由に変形することができた。またさらに、変形後再度70°Cの温水中に浸して加温することにより完全に元の直立した形状の人形に回復させることができた。

実施例16

実施例4に示すと同様の組成の形状記憶性樹脂材料を20mmの押出機により150°Cの設定温度で直径3mmのストランドに押出した。押し出したストランドは直ちに直径15mmのテフロン棒に巻きつけ、冷却してコイル状に成形した。このコイルを50°Cの温水中で引き伸ばしそのまま常温に戻したところ、引き伸ばされた形状のまま形状が固定された。

- 28 -

とスチレンアクリル酸共重合体（タフデン4003：前出）50部およびタルク30部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を150°Cにおけるコンプレッション成型により腕ギブス状成型物を得た。

この腕ギブス状成型物を50°Cの温水中に漬けて加温、軟化し、腕にあて部分修正しギブスとした。このギブス材は予め大まかな形状を成型記憶させることによって容易にかつ短時間に目的のギブスとすることが出来た。

またこのギブス材は常温における引張強度¹240kg/cm²、曲げモジュラス2150kg/cm²²を示した。

*1 JIS K 7113による

*2 ASTM D 790による

しかしこのものを再度60°Cの温水中に浸したところ、完全に元のコイル状に形状を回復した。

実施例17

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体80部とポリ-α-メチルスチレン（重量平均分子量1.7万、硝子転位温度 113°C）20部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を、150°Cの設定温度で20mm押出機により押出成型し、内径3mmΦ、肉厚0.8mmのチューブを成型した。その後70°Cで真空引きし、チューブを円周方向に200%（3倍径）膨張させた。

得られたチューブは常温における抗張力 330kg/cm²、破断伸び440%、70°C温水中に1分間浸漬後の径方向の加熱収縮率 190%（残留歪み10%）、40°Cの恒温槽中1週間後の自然収縮率 2.7%と電気配線の集合および絶縁保護等に用い得る加熱収縮チューブとして良好な性質を有するものであった。

実施例18

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体50部

- 29 -

出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 野崎 錠也